

Accession Nbr :

2000-526351 [48]

Sec. Acc. CPI :

C2000-156513

Sec. Acc. Non-CPI :

N2000-389159

Title :

Graphite cathode for the electrolysis of aluminum has vertical electrical resistivity that is higher than the horizontal resistivity

Derwent Classes :

M28 X25

Patent Assignee :

(CARB-) CARBONE SAVOIE SAS

(CARB-) CARBONE SAVOIE

Inventor(s) :

DREYFUS JM; LABOURE G; DREYFUS J

Nbr of Patents :

3

Nbr of Countries :

90

Patent Number :

FR2789092 A1 20000804 DW2000-48 C25C-003/08 9p *

AP: 1999FR-0001321 19990202

WO200046428 A1 20000810 DW2000-48 C25C-003/08 Fre

AP: 2000WO-FR00234 20000201

DSNW: AE AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CR CU CZ
DE DK DM EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG
KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX NO
NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ
VN YU ZA ZW

DSRW: AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS
LU MC MW NL OA PT SD SE SL SZ TZ UG ZW

AU200023014 A 20000825 DW2000-59 C25C-003/08

FD: Based on WO200046428

AP: 2000AU-0023014 20000201

Priority Details :

1999FR-0001321 19990202

This Page Blank (uspto)

IPC s :

C25C-003/08

Abstract :

FR2789092 A

NOVELTY - Graphite cathode for aluminum electrolysis has a vertical electrical resistivity that is greater than its horizontal electrical resistivity, the cathode being in a horizontal position inside the electrolysis cell.

DETAILED DESCRIPTION - The graphite cathode is produced by extrusion or vibro-packing such that the ratio of the vertical electrical resistivity to the horizontal electrical resistivity is between about 1.2 and 1.8.

USE - The graphite cathodes are used for the electrolysis of aluminum.

ADVANTAGE - The differences in vertical and horizontal electrical resistivity in the graphite cathode produces a diminution of current density in the extreme zones of the cathode, thus limiting the erosion in these zones and increasing the operating life of the cathode.(Dwg.0/1)

Manual Codes :

CPI: M28-C01

EPI: X25-R01B

Update Basic :

2000-48

Update Equivalents :

2000-48; 2000-59

Search statement 4

This Page Blank (uspto)

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

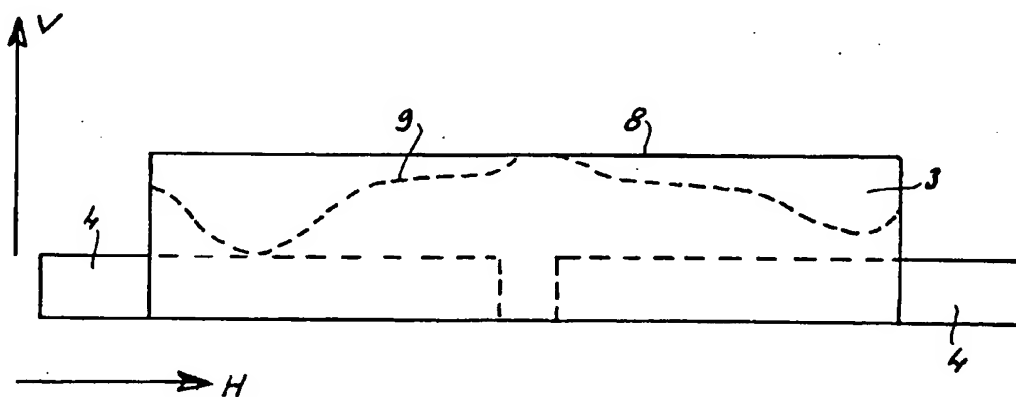


DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C25C 3/08		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/46428
			(43) Date de publication internationale: 10 août 2000 (10.08.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00234 (22) Date de dépôt international: 1er février 2000 (01.02.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/01321 2 février 1999 (02.02.99) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CARBONE SAVOIE [FR/FR]; 30, rue Louis Jouvét, F-69200 Venissieux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): LABOURE, Gérard [FR/FR]; 3, impasse des Malettes, F-69340 Francheville (FR). DREYFUS, Jean-Michel [-/FR]; 45, rue Montgolfier, F-69006 Lyon (FR). (74) Mandataire: CABINET GERMAIN & MAUREAU; Boîte Postale 6153, F-69466 Lyon Cedex 06 (FR).		(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée Avec rapport de recherche internationale.	

(54) Title: GRAPHITE CATHODE FOR ELECTROLYSIS OF ALUMINIUM

(54) Titre: CATHODE GRAPHITE POUR L'ELECTROLYSE DE L'ALUMINIUM



(57) Abstract

The invention concerns a cathode having a vertical electrical resistivity higher than the horizontal resistivity, the cathode (3) being considered to be in a horizontal position inside the electrolytic cell.

(57) Abrégé

Cette cathode possède une résistivité électrique verticale supérieure à la résistivité horizontale, la cathode (3) étant considérée en position horizontale à l'intérieur de la cuve d'électrolyse.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Caméroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

CATHODE GRAPHITE POUR L'ELECTROLYSE DE L'ALUMINIUM

La présente invention a pour objet une cathode graphite pour l'électrolyse de l'aluminium.

Dans le procédé électrolytique utilisé dans la plupart des usines de production d'aluminium, une cuve d'électrolyse comprend, dans un caisson métallique gainé de réfractaires, une sole cathodique composée de plusieurs blocs cathodiques juxtaposés. Cet ensemble constitue le creuset qui, rendu étanche par de la pâte de brasque, est le siège de la transformation, sous l'action du courant électrique, du bain électrolytique en aluminium. Cette réaction a lieu à une température supérieure en général à 950°C. Une représentation d'une cuve d'électrolyse d'aluminium est donnée sur la figure 1. A l'intérieur de l'enceinte de la cuve, désignée par la référence générale 2, sont disposées des cathodes 3, dont chacune est reliée à deux barres cathodiques 4 sortant de ses extrémités et traversant la cuve. Au-dessus des cathodes 3 se trouvent l'aluminium 5 et le bain électrolytique 6 dans lequel plongent des anodes 7. Le courant entre par l'anode sur le dessus de la cuve, traverse le bain, le métal et la cathode et sort sur les côtés de la cuve par les barres cathodiques.

Pour résister aux conditions thermiques et chimiques prévalant lors du fonctionnement de la cuve et satisfaire à la nécessité de conduction du courant d'électrolyse, le bloc cathodique est fabriqué à partir de matériau carboné. Ces matériaux vont du semi-graphitique au graphite. Ils sont mis en forme par extrusion ou par vibrotassage après malaxage des matières premières :

- soit un mélange de brai, d'antracite calciné et/ou de graphite dans le cas des matériaux semi-graphitiques et graphitiques. Ces matériaux sont ensuite cuits à environ 1 200°C. La cathode graphitique ne contient pas d'antracite. La cathode fabriquée à partir de ces matériaux est communément appelée cathode carbone,
- soit un mélange de brai, de coke avec ou sans graphite dans le cas des graphites. Dans ce cas les matériaux sont cuits à environ 800°C, puis graphitisés à plus de 2 400°C. Cette cathode est appelée cathode graphite.

Il est connu d'utiliser des cathodes carbone, qui cependant ont des caractéristiques électriques et thermiques moyennes, ne convenant plus aux conditions de fonctionnement des cuves modernes, notamment de forte intensité de courant. La nécessité de réduire la consommation d'énergie, et la
5 possibilité d'augmenter l'intensité du courant, notamment dans des installations existantes, a promu l'utilisation des cathodes graphite.

Le traitement de graphitisation de la cathode graphite, à plus de 2 400°C, permet l'augmentation des conductivités électrique et thermique, créant ainsi les conditions suffisantes à un fonctionnement optimisé d'une
10 cuve d'électrolyse. La consommation d'énergie diminue en raison de la baisse de la résistance électrique de la cathode. Une autre façon de profiter de cette baisse de résistance électrique consiste à augmenter l'intensité du courant injecté dans la cuve, permettant ainsi une augmentation de la production d'aluminium. La valeur élevée de la conductibilité thermique de la cathode
15 permet alors l'évacuation de l'excès de chaleur généré par l'augmentation d'intensité. De plus, les cuves à cathode graphite apparaissent moins instables électriquement, c'est-à-dire comportant moins de fluctuation des potentiels électriques, que les cuves à cathodes carbone.

Toutefois, il s'est révélé que les cuves équipées de cathodes
20 graphite présentent une durée de vie plus faible que les cuves équipées de cathodes carbone. Les cuves à cathodes graphite deviennent inutilisables par un enrichissement trop élevé en fer de l'aluminium, qui résulte de l'attaque de la barre cathodique par l'aluminium. Le métal atteint la barre par suite de l'érosion du bloc graphite. Bien qu'une érosion des cathodes carbone soit
25 également constatée, elle est beaucoup plus faible et n'altère pas la durée de vie des cuves qui deviennent inutilisables pour d'autres causes que l'érosion de la cathode.

Au contraire, l'usure des cathodes graphite est suffisamment rapide pour devenir la première cause de mortalité des cuves d'électrolyse de
30 l'aluminium à un âge que l'on peut qualifier de précoce par rapport aux durées de vie enregistrées pour les cuves équipées de cathodes carbone. Ainsi on enregistre les vitesses d'usure suivantes pour les différents matériaux :

3

Cathode	vitesse d'usure (mm/an)
Carbone, semi-graphitique	10-20
Carbone, graphitique	20-40
graphite	40-80

5

La figure 2 du dessin schématique annexé montre un bloc cathodique 3, avec les barres cathodiques d'amenée de courant 4, dont le profil initial est désigné par la référence 8. Le profil d'érosion 9, représenté en pointillés, montre que cette érosion est accentuée aux extrémités du bloc cathodique.

10

La vitesse d'érosion d'un bloc cathodique graphite est, par conséquent, son point faible, et son attrait économique en terme de gain de production peut disparaître si la durée de vie ne peut pas être augmentée.

Le calcul de la distribution du courant montre une concentration des lignes de courant vers l'extrémité de la cathode comme représentée sur la figure 3 sur laquelle par symétrie seule une demi-cathode est traitée. Par suite les densités de courant dans la cathode sont plus élevées du côté de la sortie des barres cathodiques comme représentée sur la figure 4, qui représente la variation de la densité de courant d , représentée en ordonnée, en fonction de la distance entre une extrémité de la cathode et le milieu de celle-ci, représentée en abscisse de 0 à 100. Ces densités de courant sont d'autant plus élevées que la résistance électrique de la cathode est faible. Ainsi le profil d'érosion de chaque cathode, et notamment les fortes usures observées aux extrémités des cathodes correspondent aux zones de fortes densités de courant dans la cathode.

25

Sur la figure 4 les courbes A et B correspondent respectivement à l'évolution de la densité de courant dans une cathode carbone et dans une cathode graphite ; Il est tout à fait clair que la variation de la densité de courant entre les extrémités et le milieu de la cathode est beaucoup plus importante dans le cas de la cathode graphite, ce qui augmente son érosion.

30

Le but de l'invention est de fournir une cathode graphite dont la durée de vie soit augmentée en limitant l'érosion de celle-ci, notamment dans

ses zones d'extrémité. Le but de l'invention est donc de fournir une cathode dans laquelle la densité de courant soit diminuée aux extrémités.

A cet effet, la cathode qu'elle concerne, possède une résistivité électrique verticale supérieure à la résistivité horizontale, la cathode étant
5 considérée en position horizontale à l'intérieur de la cuve d'électrolyse.

En conservant une résistivité horizontale faible, la conductibilité thermique horizontale, qui est d'autant plus grande que la résistivité est faible, reste élevée et permet l'évacuation des calories générées dans la cuve. La résistivité électrique verticale plus élevée permet une distribution plus
10 homogène de la densité de courant. Le rapport entre les résistivités verticale et horizontale de la cathode n'est plus égal à 1, la cathode est alors anisotrope, (ou orthotrope, si la résistivité dans la troisième direction est égale à l'une des deux autres).

La figure 2 du dessin schématique annexé montre ce que sont les
15 directions horizontale (H) et verticale (V) à l'intérieur de la cuve.

Suivant une caractéristique avantageuse de l'invention, le rapport entre la résistivité verticale et la résistivité horizontale est supérieur à 1,3 et la résistivité verticale, mesurée à température ambiante est supérieure à
20 $13 \mu\Omega.m$.

Afin d'obtenir une différence entre la résistivité électrique verticale et la résistivité horizontale, la cathode selon l'invention est caractérisée en ce qu'elle est réalisée à partir de matières premières, dont au moins certaines sont anisotropes, et en ce qu'elle est obtenue par un procédé de mise en
25 forme favorisant l'alignement des particules. La cathode peut ainsi être obtenue soit par extrusion ou vibrotassage. L'orientation des particules permet de disposer de résistivités électriques différentes dans la direction horizontale et dans la direction verticale. Cette orientation est réalisée dans toute l'épaisseur du produit afin d'optimiser l'augmentation de la résistance électrique.

30 Le choix du coke et/ou du grain graphite permet d'ajuster le degré d'anisotropie désiré pour les caractéristiques de résistivité. Le coke peut être choisi dans les familles de coke de brai ou de coke de pétrole. Plusieurs exemples de cathodes graphite selon l'invention sont définies ci-après.

Exemple 1

Une cathode graphite, de dimensions 450*500*3300mm, est fabriquée à partir de coke B :

5	caractéristique	direction	unité	
	résistivité électrique*	H	$\mu\Omega.m$	11,3
	résistivité électrique*	V	$\mu\Omega.m$	15,6
	rapport (anisotropie)			1,38

10 H : direction horizontale dans la cuve
 V : direction verticale dans la cuve
 * mesurée à la température ambiante

Exemple 2

15 Une cathode graphite, de dimensions 450*500*3300mm, est fabriquée à partir de coke C :

	caractéristique	direction	unité	
	résistivité électrique*	H	$\mu\Omega.m$	11,0
	résistivité électrique*	V	$\mu\Omega.m$	18,1
20	rapport (anisotropie)			1,65

H : direction horizontale dans la cuve
 V : direction verticale dans la cuve
 * mesurée à la température ambiante

25 Les courbes C et D de la figure 4 correspondent à l'évolution de la densité de courant sur la longueur de deux cathodes graphite ayant les structures respectivement de l'exemple 1 et de l'exemple 2.

Comme il ressort de ce qui précède, une telle cathode apporte une grande amélioration à la technique existante, car tout en conservant les
 30 avantages d'une cathode graphite traditionnelle en terme de conductivités électrique et thermique horizontales élevées, elle permet de réduire la densité de courant dans les zones d'extrémité de la cathode avec, pour conséquence, une meilleure résistance à l'érosion et, par suite, une durée de vie accrue.

REVENDEICATIONS

1. Cathode graphite pour électrolyse de l'aluminium, caractérisée en ce qu'elle possède une résistivité électrique verticale supérieure à la résistivité horizontale, la cathode (3) étant considérée en position horizontale
5 à l'intérieur de la cuve d'électrolyse.

2. Cathode graphite selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport entre la résistivité verticale et la résistivité horizontale est supérieur à 1,3 et en ce que la résistivité verticale, mesurée à la température ambiante est supérieure à $13\mu\Omega.m$.

10 3. Cathode graphite selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle est réalisée à partir de matières premières, dont au moins certaines sont anisotropes, et en ce qu'elle est obtenue par extrusion ou vibrotassage.

15 4. Cathode graphite selon la revendication 3, caractérisée en ce que les matières premières anisotropes sont choisies parmi les cokes de brai et de pétrole.

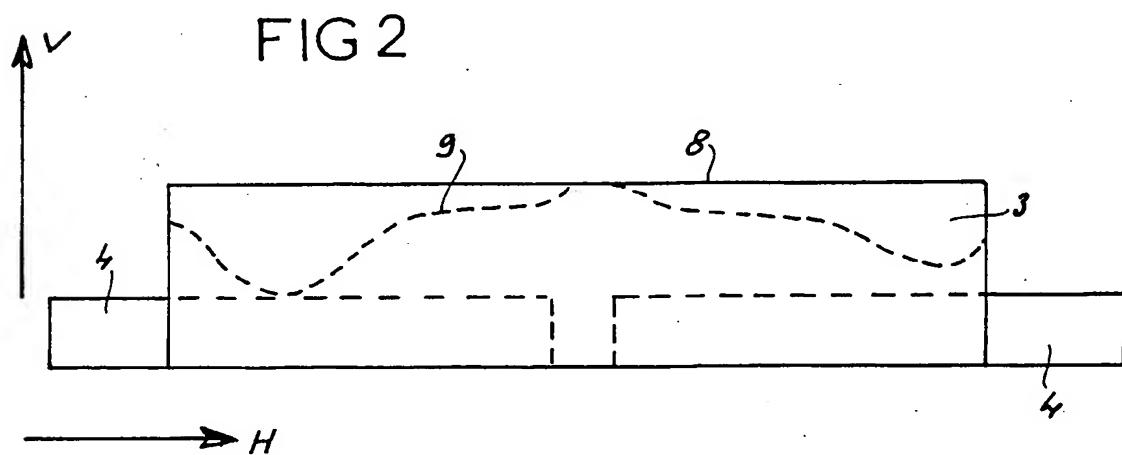
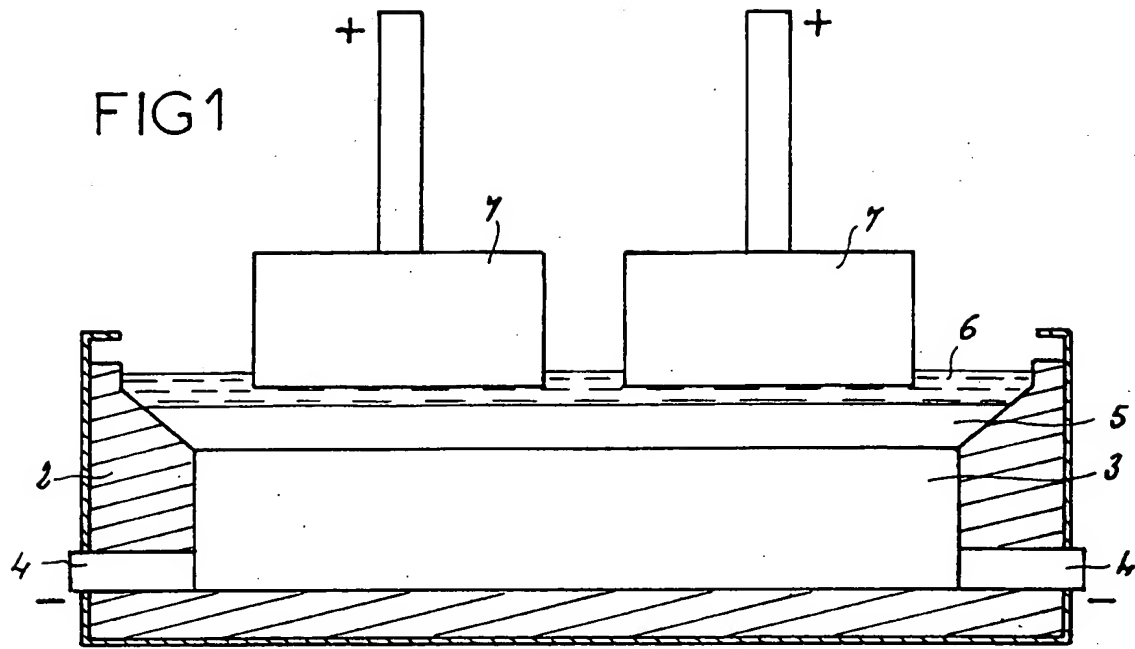
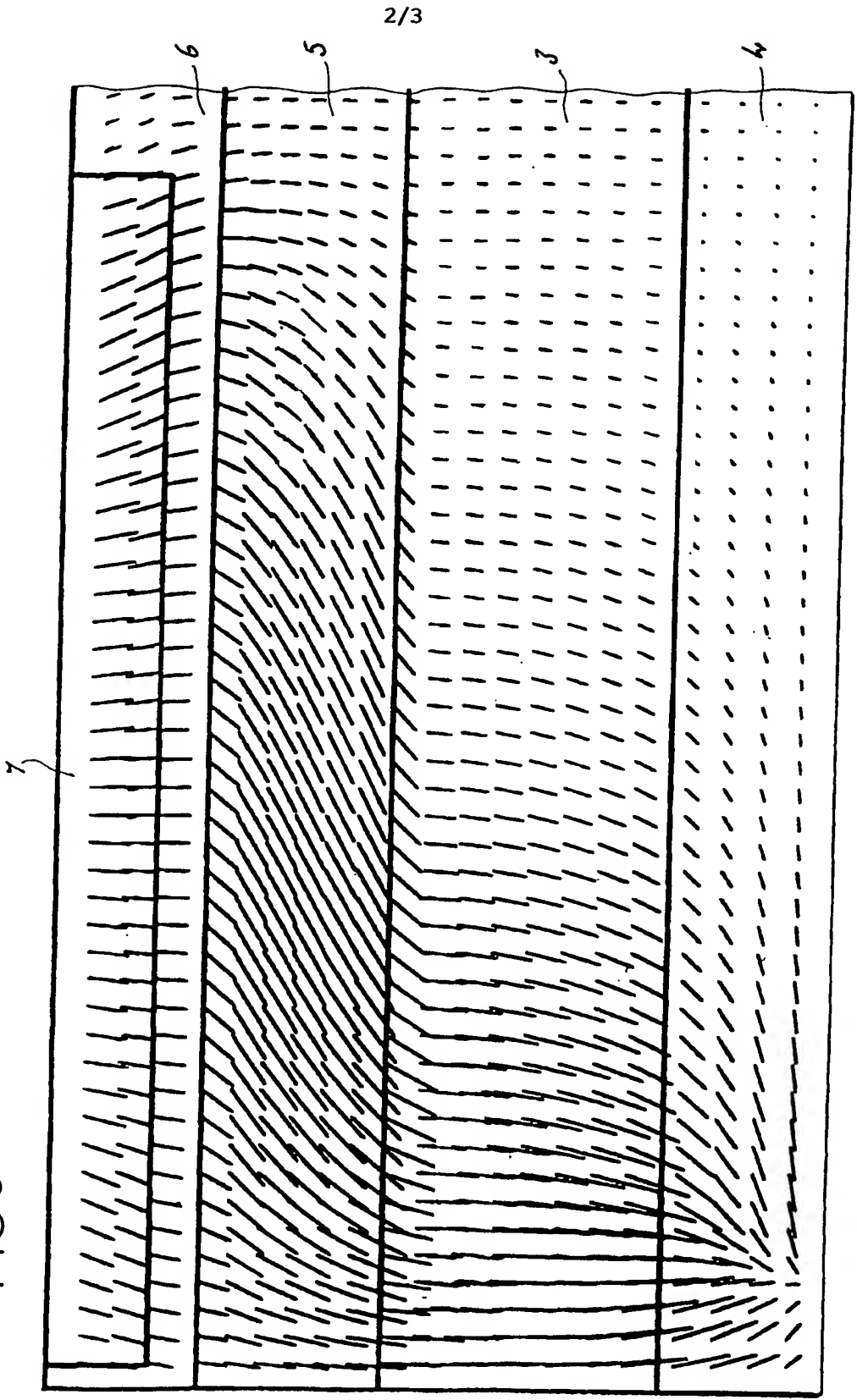
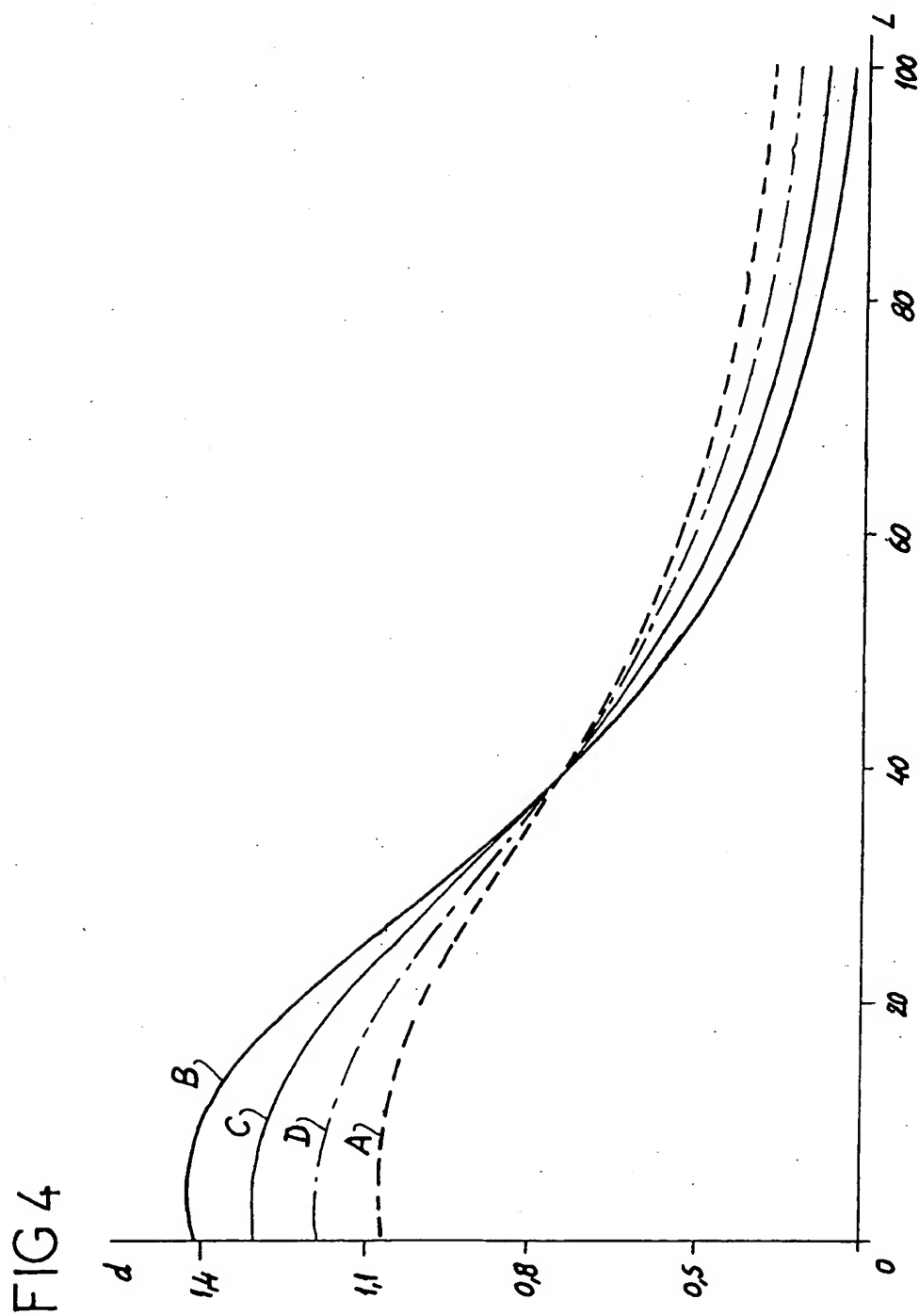


FIG 3



3/3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 00/00234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C25C3/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 121 983 A (D. L. KINOSZ) 24 October 1978 (1978-10-24) column 3, line 46 -column 4, line 25 column 6 -column 8; claims 1-11 -----	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 2000

Date of mailing of the international search report

09/05/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Groseiller, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. National Application No

PCT/FR 00/00234

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4121983 A	24-10-1978	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 00/00234

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C25C3/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C25C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 121 983 A (D. L. KINOSZ) 24 octobre 1978 (1978-10-24) colonne 3, ligne 46 -colonne 4, ligne 25 colonne 6 -colonne 8; revendications 1-11 -----	1-4

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 avril 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/05/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Groseiller, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den e Internationale No

PCT/FR 00/00234

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4121983 A	24-10-1978	AUCUN	

This Page Blank (uspto)